

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-339973

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/285			H 0 1 L 21/285	C
C 2 3 C 16/20			C 2 3 C 16/20	
H 0 1 L 21/3205			H 0 1 L 21/88	N
21/768			21/90	A

審査請求 有 請求項の数 8 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-168341

(22) 出願日 平成7年(1995)6月9日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 菅井 和己

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

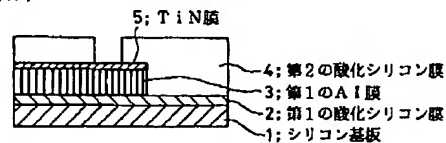
(54) 【発明の名称】 アルミニウム薄膜の形成方法

(57) 【要約】

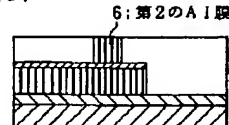
【目的】 接続孔をアルミニウムにより埋め込み、かつ配線層となるアルミニウム薄膜を選択CVDと一括CVDの切り替えにより実現するアルミニウム薄膜形成方法の提供。

【構成】 接続孔が開口された絶縁膜を表面に有する基板1上にアルミニウム膜を形成する工程において、ガス化されたアルミニウムを含む原料を用いた気相化学成長法により、第2のアルミニウム膜6を接続孔内にのみ形成する工程と、前記基板を金属元素を含むガスに曝露する工程と、前記ガス化されたアルミニウムを含む原料を用いた気相化学成長法により、第3のアルミニウム膜7を形成する工程を含む。

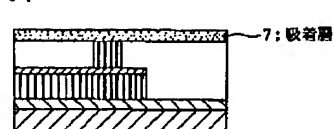
(A)



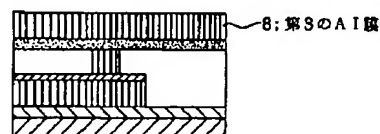
(B)



(C)



(D)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁膜に接続孔が開口された基板上にアルミニウム膜を形成する工程において、

(a)アルミニウムを含む原料を用いた気相化学成長法により第1のアルミニウム膜を接続孔内にのみ形成する工程と、

(b)金属元素を含むガスに前記基板を曝露する工程と、

(c)前記アルミニウムを含む原料を用いた気相化学成長法によりアルミニウム膜を形成する工程と、

を含むことを特徴とするアルミニウム薄膜の形成方法。【請求項2】前記アルミニウムを含む原料として、水素化アルミニウム $AlH_3$ のアミンアダクトを用いることを特徴とする請求項1記載のアルミニウム薄膜の形成方法。

【請求項3】前記水素化アルミニウム $AlH_3$ のアミンアダクトとして、 $AlH_3N(CH_3)_3$ 、 $AlH_3N(C_2H_5)_3$ 、 $AlH_3N(C_2H_5)_2(C_2H_5)$ 、 $AlH_3N(C_3H_7)_3$ 、 $AlH_3N(C_4H_9)_3$ 、 $N(CH_3)_3AlH_3$ 、 $N(CH_3)_3N(C_2H_5)_3AlH_3$ 、 $N(CH_3)_2(C_2H_5)AlH_3$ 、 $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2AlH_3$ 、 $N(C_3H_7)_3AlH_3$ 、 $N(C_4H_9)_3AlH_3$ 、 $N(C_4H_9)_3$ からなる群から選択された少なくとも一を用いることを特徴とする請求項2記載のアルミニウム薄膜の形成方法。

【請求項4】ガス化されたアルミニウムを含む前記原料として、アルミニウムと、それぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ と、水素 $H$ から構成される、 $R_1nAlH_{3-n}$  ( $n \leq 3$ ,  $n$ は正の整数)、 $R_1nR_2mAlH_{3-n-m}$  ( $n, m \leq 2$ ,  $n+m \leq 3$ ,  $n, m$ は正の整数)、 $R_1R_2R_3Al$ からなる群から選択された少なくとも一の構造を持つ分子及び又はこれらの分子の混合物を用いることを特徴とする請求項1記載のアルミニウム薄膜の形成方法。

【請求項5】前記アルミニウムとそれぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ と水素 $H$ で構成されるガスとして、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(CH_3)_2H$ 、 $Al(i-C_4H_9)_3$ 、 $Al(n-C_3H_7)_3$ 、 $Al(n-C_4H_9)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_2H$ 、 $Al(i-C_4H_9)_2H$ からなる群から選択された少なくとも一を用いることを特徴とする請求項4記載のアルミニウム薄膜の形成方法。

【請求項6】前記曝露するガスの金属元素が、4A、5A、6A、8、1B、2B、3B族の少なくとも一の族に属することを特徴とする請求項1～5のいずれかーに記載のアルミニウム薄膜の形成方法。

【請求項7】前記曝露するガスの金属元素が、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Co、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、In、Geからなる群から選択された少なくとも一を含むことを特徴とする請求項6記載のアルミニウム薄膜の形成方法。

【請求項8】前記曝露するガスが、 $TiCl_4$ 、 $Ti(N(CH_3)_2)_4$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Au(CH_3)_2(C_5H_7O_2)$ 、 $(C_5H_5)CuP(C_2H_5)_3$ からなる群から選択された少なくとも一を含むことを特徴と

する請求項7記載のアルミニウム薄膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置およびディスプレイ装置におけるアルミニウム薄膜の形成方法に関し、特に層間接続を有する配線の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体集積回路及びディスプレイ装置の高密度、高集積化は、微細加工技術によって支えられている。配線用アルミニウム薄膜の形成過程では、従来のスパッタリング法、蒸着法などに代わり、段差被覆性（ステップカバレッジ）に優れた気相化学成長（CVD）法が適用されようとしている。

【0003】従来のアルミニウム薄膜の形成方法としては、例えば文献（Appl. Phys. Lett. No.57、第1221頁、1990年）に記載されているように、気相化学成長法（「CVD法」という）で接続孔内にのみ選択的にアルミニウムを堆積（deposit）させた後、高周波プラズマで励起された原料ガスを基板に照射し、基板全面に配線層となるAl膜を形成する方法がある。すなわち、図2を参照して、CVD法により接続孔（コンタクトホール）内に選択的に第2のアルミニウム膜を堆積させた後（図2（B）参照）、高周波プラズマで励起されたアルミニウムを含む原料ガス（例えば $Al(CH_3)_2H$ ）を基板に照射し（図2（C）参照）、一括CVD法により基板全面に配線層となる第3のアルミニウム膜8を形成する（図2（D）参照）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来例では、選択CVDと一括CVDの切り替えに高価な高周波プラズマ装置を必要とする。さらに、アルミニウム薄膜形成装置が大型化するため、フロアの専有面積が増加する。これらによって、半導体装置やディスプレイ装置の製造コストが上昇するという問題点がある。

【0005】従って、本発明は上記問題点を解消し、接続孔をアルミニウムにより埋め込み、かつ配線層となるアルミニウム薄膜を選択CVDと一括CVDの切り替えにより実現するアルミニウム薄膜の形成方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は、絶縁膜に接続孔が開口された基板上にアルミニウム膜を形成する工程において、(a)アルミニウムを含む原料を用いた気相化学成長法により第1のアルミニウム膜を接続孔内にのみ形成する工程と、(b)金属元素を含むガスに前記基板を曝露する工程と、(c)前記アルミニウムを含む原料を用いた気相化学成長法によりアルミニウム膜を形成する工程と、を含むことを特徴とするアルミニウム薄膜の形成方法を提供する。

【0007】本発明は、好ましくは、前記アルミニウム

を含む原料として、水素化アルミニウム  $\text{AlH}_3$  のアミンアダクトを用いることを特徴とする。

【0008】また、本発明は、好ましくは、前記水素化アルミニウム  $\text{AlH}_3$  のアミンアダクトとして、 $\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  からなる群から選択された少なくとも一を用いることを特徴とする。

【0009】さらに、本発明は、好ましくは、ガス化されたアルミニウムを含む前記原料として、アルミニウムと、それぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  と、水素  $\text{H}$  から構成される、 $\text{R}_1\text{nAlH}_{3-\text{n}}$  ( $\text{n} \leq 3$ ,  $\text{n}$  は正の整数),  $\text{R}_1\text{nR}_2\text{mAlH}_{3-\text{n}-\text{m}}$  ( $\text{n}, \text{m} \leq 2$ ,  $\text{n} + \text{m} \leq 3$ ,  $\text{n}, \text{m}$  は正の整数),  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Al}$  からなる群から選択された少なくとも一の構造を持つ分子及び又はこれらの分子の混合物を用いることを特徴とする。

【0010】そして、本発明は、好ましくは、前記アルミニウムとそれぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  と水素  $\text{H}$  で構成されるガスとして、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  からなる群から選択された少なくとも一を用いることを特徴とする。

【0011】また、本発明は、好ましくは、前記曝露するガスの金属元素が、4A、5A、6A、8、1B、2B、3B族の少なくとも一の族に属することを特徴とする。

【0012】さらに、本発明は、好ましくは、前記曝露するガスの金属元素が、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Co、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、In、Ge からなる群から選択された少なくとも一を含むことを特徴とする。

【0013】そして、本発明は、好ましくは、前記曝露するガスが、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  からなる群から選択された少なくとも一を含むことを特徴とする。

【0014】

【作用】本発明の原理・作用を以下に説明する。

【0015】本発明においては、基板表面の絶縁膜に開口された接続孔を、選択CVD法によってアルミニウムで埋め込む。

【0016】次に、反応容器内で4A、5A、6A、8、1B、2B、3B族に属する金属を含むガスに基板を曝す。これによって基板表面に前記ガスが吸着する。

【0017】続いて、反応容器内を排気する。基板表面には前記ガスの吸着層が形成される。この吸着層は排気時の圧力と基板温度に依存するが、通常1原子層程度の薄い層である。

【0018】吸着層の構造及び性質は下地層の材質、構造によって異なるが、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$  上に吸着した前記ガスはアルミニウムのCVDに対して、同じ効果を有しており、続いて再度アルミニウムのCVDを行うと、基板全面にアルミニウム薄膜が堆積することを本発明者は新たに見いだした。

【0019】

【実施例】次に本発明の実施例について図面を参照して説明する。

【0020】図1は本発明の一実施例の製造方法を工程順に説明するための模式的な断面図である。本実施例はシリコン集積回路における配線工程に適用した場合を例示する。

【0021】図1(A)に標準的な集積回路製造方法を用いて形成した、接続孔形成前の構造を有する基板を示す。図1(A)において、1はシリコン基板、2は第1の酸化シリコン膜、3は第1のアルミニウム膜、4は第2の酸化シリコン膜、5は窒化チタン膜である。

【0022】続いて図1(B)に示すように、シリコン基板1の全面に $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$ を用いた気相化学成長により、第2のアルミニウム膜6を形成する。これによって、接続孔は第2のアルミニウム膜6によって埋め込まれる。 $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$ は流量300sccmの水素ガスでバブリングして、5分間、反応室に導入する。気相化学成長条件は、基板温度130°C、全圧1 Torrである。

【0023】次に、 $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$ の導入を中断し、CVD室を排気した後、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ を導入する。反応室での圧力は1mTorrである。

【0024】すると、図1(C)に示すように、吸着層7が第2の絶縁膜4と第2のアルミニウム膜6上に形成される。

【0025】さらに、CVD室を排気した後、再び $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$ を前記条件と同じ条件で導入すると、基板全面に第3のアルミニウム膜8が堆積した(図1(D)参照)。

【0026】本実施例では接続孔底部の材質としてTiNを用いた場合を例示したが、TiWなど他のバリアメタルや、多結晶Siなどのリソグラフィ用反応防止膜を用いても同様の効果がある。

【0027】さらに、絶縁膜として酸化シリコン膜を用いた場合を例示したが、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を用いても同様の効果が得られる。

【0028】また、アルミニウムのCVDガスとして $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ を用いた場合を例示したが、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ を代表とする、アルミニウムとそれぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  と水素  $\text{H}$  で構成される、 $\text{R}_1\text{nAlH}_{3-\text{n}}$  ( $\text{n} \leq 3$ ,  $\text{n}$  は正の整数),  $\text{R}_1\text{nR}_2\text{mAlH}_{3-\text{n}-\text{m}}$  ( $\text{n}, \text{m} \leq 2$ ,  $\text{n} + \text{m} \leq 3$ ,  $\text{n}, \text{m}$  は正の整

数),  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Al}$  の構造を持つ分子あるいはこれ

5

らの分子の混合物を用いても同様の効果がある。

【0029】さらに、 $\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{AlH}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ をはじめとする水素化アルミニウム $\text{AlH}_3$ のアミンアダクトを用いても同様の効果が得られる。

【0030】また、選択CVDから一括CVDへの切り替えのガスとして $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ を用いた場合を例示したが、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ をはじめとして、金属元素が、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Co、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、In、Geであるガスを用いても同様の効果が得られる。さらに、曝露するガスの金属元素が、4A、5A、6A、8、1B、2B、3B族に属するものであれば、同様の効果が得られる。

【0031】以上、本発明を上記実施例に即して説明したが、本発明は上記態様にのみ限定されず、本発明の原理に準ずる各種態様を含むことは勿論である。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

6

接続孔がアルミニウムにより埋め込まれ、かつ配線層となるアルミニウム薄膜を金属を含むガスへの曝露という簡易な方法で実現できるため、高価で大型の装置を不要とすると共に複雑な製造工程を必要としないため、半導体装置やディスプレイ装置の製造コストを低減できるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

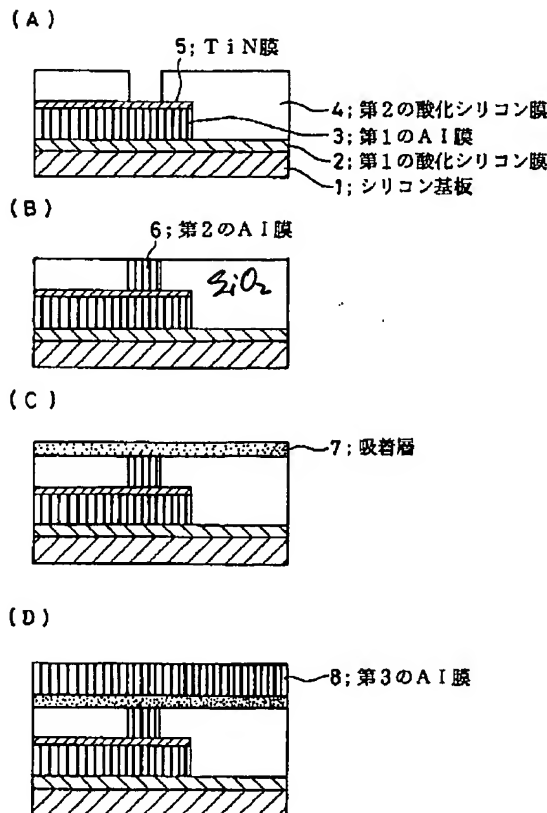
【図1】本発明の一実施例の主要工程を工程順に説明するための断面図である。

【図2】従来の工程を示す図である。

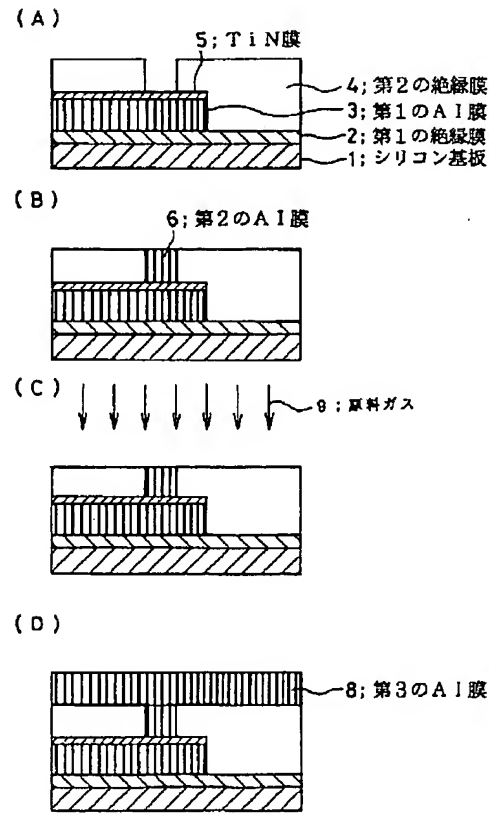
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 第1の酸化シリコン膜
- 3 第1のAl膜
- 4 第2の酸化シリコン膜
- 5 TiN膜
- 6 第2のAl膜
- 7 吸着層
- 8 第3のAl膜
- 9 原料ガス

【図1】



【図2】



PAT-NO: JP408339973A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08339973 A  
TITLE: FORMATION OF ALUMINUM THIN FILM  
PUBN-DATE: December 24, 1996

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
SUGAI, KAZUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
NEC CORP N/A

APPL-NO: JP07168341  
APPL-DATE: June 9, 1995

INT-CL (IPC): H01L021/285, C23C016/20 , H01L021/3205 ,  
H01L021/768

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a method for the formation of aluminum thin films wherein a contact hole is filled with aluminum and an aluminum thin film to be-come a wiring layer is obtained by switching between selective CVD and batch CVD.

CONSTITUTION: An aluminum film is formed on a substrate 1 having on its surface an insulating film with a contact hole. This process includes a step wherein a second aluminum film 6 is formed only in the contact hole by vapor phase chemical growth using material containing gasified aluminum; a step wherein the substrate is exposed to gas containing metallic elements; and a step wherein a third aluminum film 7 is formed by vapor phase chemical growth

using material containing gasified aluminum.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO